

**METHOD FOR JOINING PARTS OF CERAMIC HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTOR MATERIAL****Publication number:** CN1054146**Publication date:** 1991-08-28**Inventor:** PREISLER EBERHARD (DE); BOCK JOACHIM (DE); HOLZEM JOHANNES (DE)**Applicant:** HOECHST AG (DE)**Classification:****- International:** C01B33/00; C01G1/00; C01G29/00; C04B35/45; C04B37/00; H01B12/00; H01B13/00; H01L39/02; H01L39/24; C01B33/00; C01G1/00; C01G29/00; C04B35/01; C04B37/00; H01B12/00; H01B13/00; H01L39/02; H01L39/24; (IPC1-7): C04B35/00; C04B35/50; C04B37/00; H01B12/00; H01L39/12; H01L39/24**- European:** C04B35/45L2; C04B37/00D2; H01L39/02**Application number:** CN19911000970 19910209**Priority number(s):** DE19904004363 19900213**Also published as:**

EP0442289 (A)

JP4321569 (A)

DE4004363 (A)

EP0442289 (B)

**Report a data error h**

Abstract not available for CN1054146

Abstract of corresponding document: **EP0442289**

For joining parts of ceramic high-temperature superconductive material of the composition  $\text{Bi}(2+a-b)(\text{Sr}(1-c)\text{Ca}c)(3-a)\text{PbbCu}(2+d)\text{O}_x$ , a being 0 to 0.3, b being 0 to 0.5, c being 0.1 to 0.9 and d being 0 to 2, and x having a value depending on the oxidation state of the metals present, the end faces of the parts, located at a mutual distance amounting to a gap, are heated by means of a fuel gas/oxygen flame to temperatures from 750 to 875 DEG C. At the same time, a rod of the same material is heated above the distance amounting to a gap until the melt thereof drips between the end faces of the two parts into the gap, completely filling it. At least the joint region between the two parts is then heat-treated for 7 to 100 hours at temperatures between 780 and 850 DEG C.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



# 〔12〕发明专利申请公开说明书

〔21〕 申请号 91100970.1

〔51〕 Int.Cl<sup>5</sup>

H01L 39/24

〔43〕 公开日 1991年8月28日

〔22〕申请日 91.2.9

〔30〕优先权

〔32〕90.2.13 〔33〕DE 〔31〕4004363.0

〔71〕申请人 赫彻斯特股份公司

地址 联邦德国法兰克福

〔72〕发明人 艾伯德·普莱瑟 约克·布克

约翰司·霍兹姆

万尼尔·霍斯特

〔74〕专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
代理部

代理人 吴大健

H01L 39/12 H01B 12/00

C04B 37/00 C04B 35/00

C04B 35/50

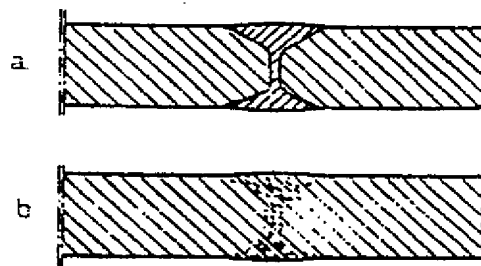
说明书页数: 5

附图页数: 4

〔54〕发明名称 陶瓷高温超导零件连接法

〔57〕摘要

为使由成分为  $\text{Bi}_{(2+a-b)}(\text{Sr}_{(1-c)}\text{Ca}_c)\text{Pb}_b\text{Cu}_{(2+d)}\text{O}_x$  (其中  $a=0\sim0.3$ ,  $b=0\sim0.5$ ,  $c=0.1\sim0.9$ ,  $d=0\sim2$ ,  $x$  决定于所含金属的氧化状态) 的陶瓷高温超导材料制成的连接在一起, 将其端面相隔一定的间隙放置, 用燃气/氧焰加热至  $750\sim875^\circ\text{C}$ 。与此同时, 将一相同材料制得的棒置于间隙上方, 加热至熔化并滴入间隙将其完全填满。然后, 至少将两零件的接头置于  $780\sim850^\circ\text{C}$  进行 7-100 小时。



## 权 利 要 求 书

1. 连接由成分为  $B_1(2+a-b)(Sr(1-c)Ca_c)(3-a)Pb_bCu(2+d)O_x$ , ( $a=0\sim 0.3$ ,  $b=0\sim 0.5$ ,  $c=0.1\sim 0.9$ ,  $d=0\sim 2$ ,  $x$  决定于所含金属氧化状态) 制成的陶瓷高温超导零件的方法, 其特征是, 将两零件的端面相隔一定的间隙放置, 用燃气/氧焰加热至  $750\sim 875^\circ\text{C}$ . 与此同时将一相同材料制得的棒置于间隙上方, 加热至熔化并滴入间隙将其完全填满, 然后, 至少将两零件的接头置于  $780\sim 850^\circ\text{C}$  进行  $7\sim 100$  小时的热处理。

2. 权利要求 1 所述的方法, 具有如下特征: 热处理是在  $815\sim 830^\circ\text{C}$  进行的。

3. 权利要求 1 和 2 所述的方法, 具有如下特征: 热处理时间取决于接头的厚度, 愈原要求时间愈长, 反之亦然。

4. 权利要求 1—3 中至少一项的方法, 具有如下特征, 连接零件的端面是互相平行的。

5. 权利要求 1—3 中至少一项的方法, 具有如下特征, 连接零件的端面是成楔形的。

6. 权利要求 1—5 中至少一项的方法, 具有如下特征, 陶瓷高温超导零件是用银管套起来的。

7. 用权利要求 1—6 中至少一项所述的方法连接陶瓷高温超导材料零部件。

陶瓷高温超导零件连接法

本发明涉及由成分为  $\text{Bi} \{ 2 + a - b \} \{ \text{Sr} \{ 1 - c \} \text{Ca} \{ 3 - a \} \text{Pb} \{ b \} \text{Cu} \{ 2 + d \} \text{O}_x \}$  (其中  $a = 0 \sim 0.3$ ,  $b = 0 \sim 0.5$ ,  $c = 0.1 \sim 0.9$ ,  $d = 0 \sim 2$ ,  $x$  决定于所含金属的氧化状态) 的陶瓷高温超导材料制造的零件的连接方法。

德国专利申请书 P 3, 830, 092, 3, (不属本发明现有技术出版物) 揭示了成分为  $\text{Bi}, \{ \text{Sr}, \text{Ca} \}, \text{Cu}, \text{O}_x$  ( $x$  值为  $8 \sim 10$ ) 的高温超导体的制造方法。其方法是, 将铋、锶、钙和铜的碳酸盐或氧化物的化学计量混合物加热至  $870 \sim 1100^\circ\text{C}$ , 形成均匀的熔融物。将其注入铸模并固化, 再将其取出在  $780 \sim 850^\circ\text{C}$  下进行  $6 \sim 30$  小时的热处理。然后, 置于氧气中, 在温度为  $600 \sim 830^\circ\text{C}$  下至少处理 6 小时。用这种方法可以生产晶面长度或直径达几厘米的片晶和长度达  $50 \text{ cm}$ , 直径达  $10 \text{ mm}$  的棒晶, 它们均由纯化合物构成。

该方法的缺点在于, 上述陶瓷高温超导体很脆, 不能卷装入大直径 [例如  $2 \text{ m}$ ] 鼓盘内进行运输, 而免于受到损坏。尤其是对传送大电流的高温超导体, 问题更为突出。

将高温超导体粉末充入银管, 然后将其用挤压或深拉方法得到所需直径的线材。在银管内部的高温超导体粉末可经热处理锻烧而形成一种粘合的型芯。此时, 为形成超导体所需的氧通过银管壁而扩散。

上述管内的粉末导体可以经得起某种程度的弯曲, 原则上可用于

大电流传输。然而，他们有一个缺点。就是只有在小直径时才能弯曲而不被损坏。并且不能连成复杂的构件。

本发明的目的就是揭示一种由陶瓷高温超导体制成的零件的连接方法，以获得更复杂的构件。此时接头也是超导的。按照本发明，将零件相隔一段间隔，用煤气/氧焰加热零件的两个端面，温度为 $750 \sim 875^{\circ}\text{C}$ 。与此类似，再将一根由相同材料制成的棒进行加热。此棒是置于两零件间隙上方的，加热直至其熔化并滴入间隙将其完全充满，然后将二零件的接头在 $780 \sim 850^{\circ}\text{C}$ 进行 $7 \sim 100$ 小时的热处理。

本发明所述的方法可进一步详述如下：

- a) 热处理温度为 $815 \sim 830^{\circ}\text{C}$ 。
- b) 热处理时间取决于接头的厚度，接头越厚，时间要求越长，反之亦然。
- c) 需连接的两零件端面可以是相互平行的。
- d) 需连接的两零件端面可以是相互成楔形的。
- e) 陶瓷高温超导零件可用银管套起来。

本发明所使用的化合物，如： $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})\text{Cu}_x\text{O}_x$  [ $x$  约为 $8.2$ ] 熔点是不一致的，而是有一定的间隔，而且，这些熔融物在空气中对于固相的表面张力很大，以至使他们不能立即从固相中脱出。这两个特征对于连接是很好的先决条件，与气焊连接金属相似。

化合物 $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})\text{Cu}_x\text{O}_x$  ( $x$  大约为 $8.2$ ) 的熔点高于 $875^{\circ}\text{C}$ ，当 $x$  为 $7.5$  时降至大约 $780^{\circ}\text{C}$ 。该熔融物固化后形成的固体不再是超导体。但是，将其在空气中进行约 $800^{\circ}\text{C}$

的热处理，又可再度恢复为超导体。

根据本发明的方法，应注意保证需连接的两零件端面加热到能使其将从加热棒滴出的熔料焊住。

按照本发明的方法，薄接头热处理8—15小时，而厚接头则达100小时。

两零件接头的热处理，将成形零件放入炉内热处理，这种处理可能是有效的。热处理也可以局部进行，即在接点周围安置一个具有精密温度测量和控制的小型电炉，或用局部高频感应加热，或用电极横在接点间对其直接加热，另外还可使用激光脉冲。

按照本发明焊接用银管套起来的由高温超导陶瓷材料制成的成形零件时，应特别注意不要将煤气/氧焰同银套接触，因为银的熔点和高温超导化合物的熔点相差甚远，会将银套烧化。无银接头必要时可以事后加套。

本发明方法的应用可以用图例说明，附图为截面图：

图1：表示端面相互平行的两根圆棒的连接。

图2：表示端面相互成楔形的两根粗圆棒的连接。

图3：表示端面互相平行的两根不同粗细的圆棒连接。

图4：表示一薄圆盘与一端面与其平行的圆棒连接。

图5：表示对圆棒接点进行局部热处理的装置。

图6：表示温度/电阻图。

图1中，阴影线A表示固化和非超导熔料。阴影线B表示经进一步热处理后的超导化合物。

图a表示在熔体滴入间隙固化后的两圆棒接头，而图b表示在815℃热处理24小时后的接头。

图3中，沿粗细圆棒纵轴有一空腔区域。

图5中，1为载热体。其中包含热阻线圈2，经管4固定于支座3内，5表示两根陶瓷高温超导材料制成的圆棒接缝，热电偶6放在靠近接缝5的地方。

图6中，有三组测量曲线，是在按本发明例1方法连接的零件上测得的。详细地说，曲线1和2是在相互连接的每个零件上测得的，曲线3是超出接头区测得的。

#### 例1.

按德国专利申请书P 3, 830, 092, 3准备两根直径5 mm，长150 mm的圆棒，将其置于一陶瓷基底上，中间留一间隙，并使其端面相互平行。用天然气/氧焰将两端面加热至亮红色。与此同时，将一相同材料制得的圆棒置于间隙上方加热，并使熔料滴入间隙。缓慢地旋转二圆棒使熔料均匀充满间隙（参见图1a）。将连接的圆棒置于炉内进行815℃、12小时的热处理，两棒连接区成为超导体（参见图1、b）。

两圆棒连接区的跃变温度为85.5 K，连接区左右分别为86.0 K和86.5 K（参见图6）。

#### 例2

两根直径12 mm，长300 mm的圆棒，它们是按德国专利申请书P 3, 830, 092, 3准备的，将其端面互成楔形位置。用丙烷气/氧焰在其开端加热，从基底部开始熔化。再将相同材料圆棒熔化后的熔料滴入楔形间隙并完全充满（见图2），然后将连接的圆棒在炉内进行800℃、24小时的热处理。

为检查两圆棒的接点是否是超导体，可测量其比电阻：

在 293 K, 热处理前;

$$1 \Omega \times \text{C m}$$

在 293 K, 热处理后;

$$0.001 \Omega \times \text{C m}$$

在 77 K, 热处理后;

$$0 \Omega \times \text{C m}$$

### 例 3

同例 2, 但作如下修改: 一根圆棒直径为 5 mm, 长 120 mm 另一根直径 16 mm, 长 40 mm, 卡入支撑装置, 使它们同心, 端面互相平行。【见图 3】。

测量圆棒连接头的比电阻:

在 293 K, 热处理前;

$$2.8 \Omega \times \text{C m}$$

在 293 K, 热处理后;

$$0.0015 \Omega \times \text{C m}$$

在 77 K, 热处理后;

$$0 \Omega \times \text{C m}$$

### 例 4

同例 2, 但做如下修改: 圆棒直径为 5 mm, 长 80 mm, 垂直地连接于直径为 20 mm, 厚度为 5 mm 的圆盘【见图 4】。此时应注意保证薄圆盘比圆棒的受热相对要弱些。

### 例 5

同例 2, 但做如下修改: 两根直径为 8 mm 的圆棒相互连接, 在接头处进行局部热处理。为此, 使用小电炉, 围绕圆棒的接头区, 并用氧化铝棉进行热绝缘, 侧面安装的热偶是用于温度控制的【见图 5】。



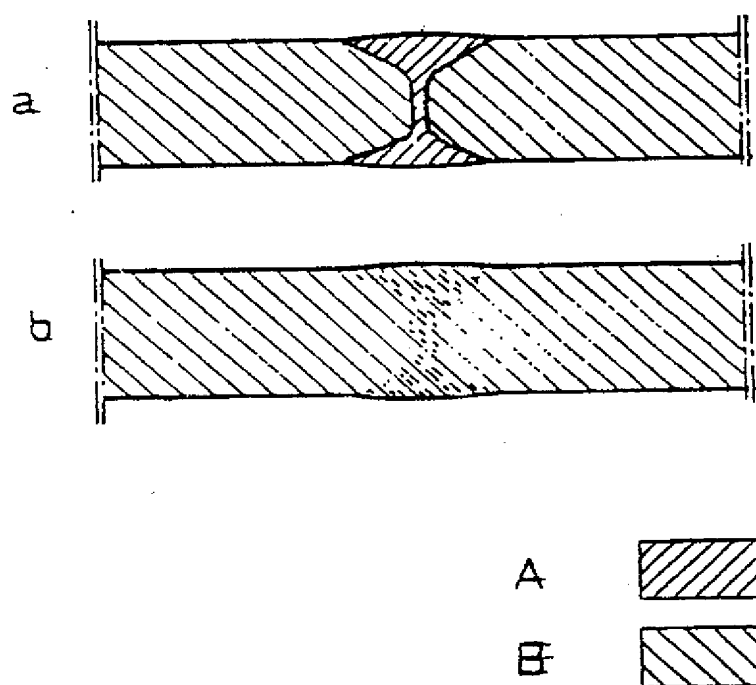


图-1

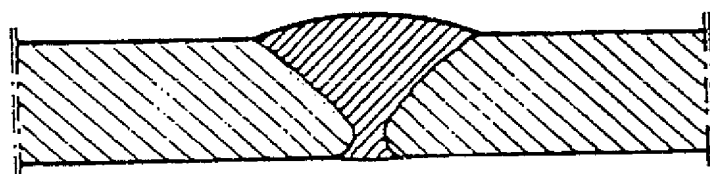
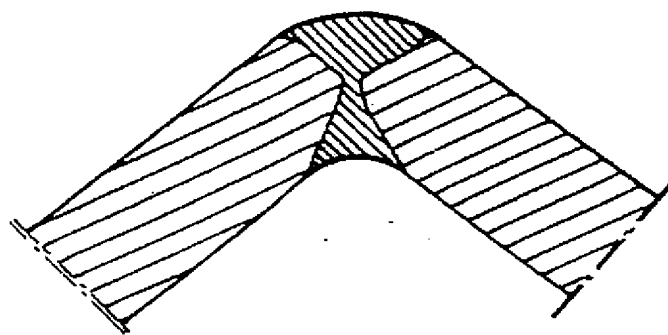


图. 2

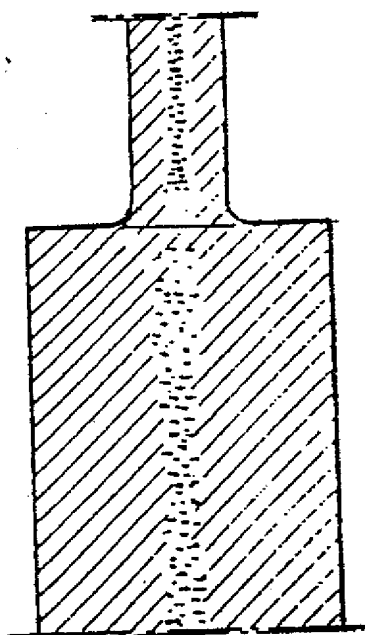


图. 3

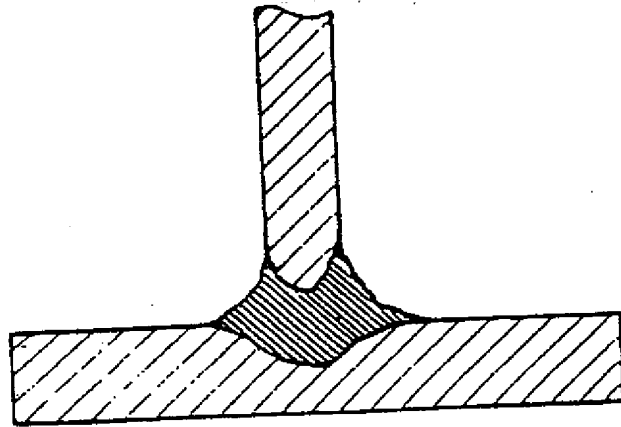


图.4

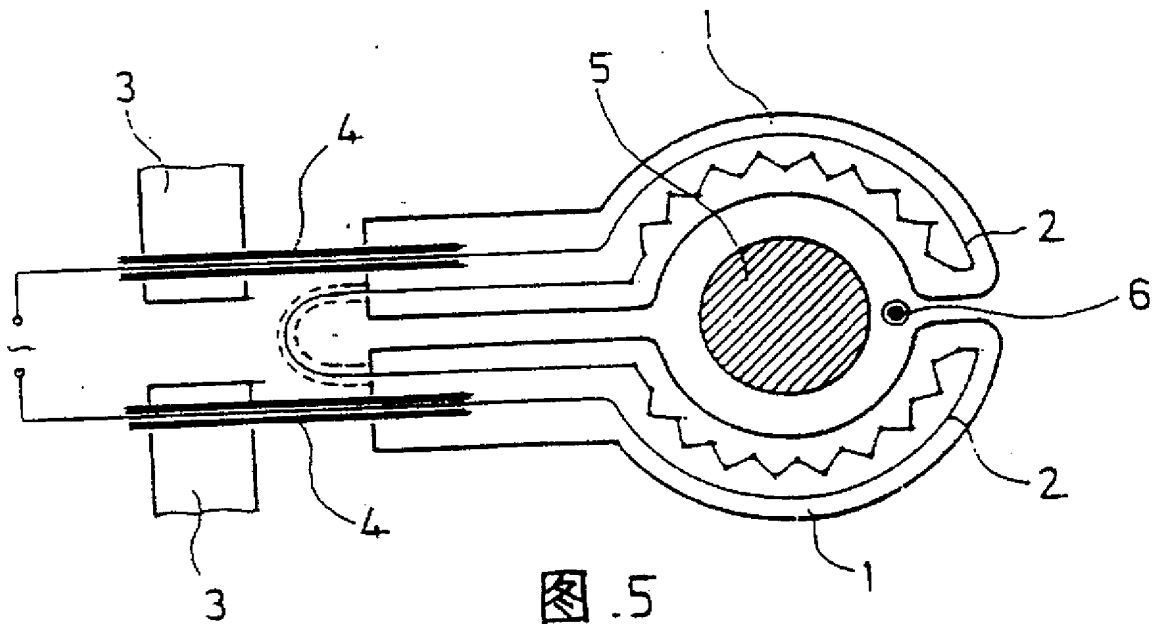


图.5

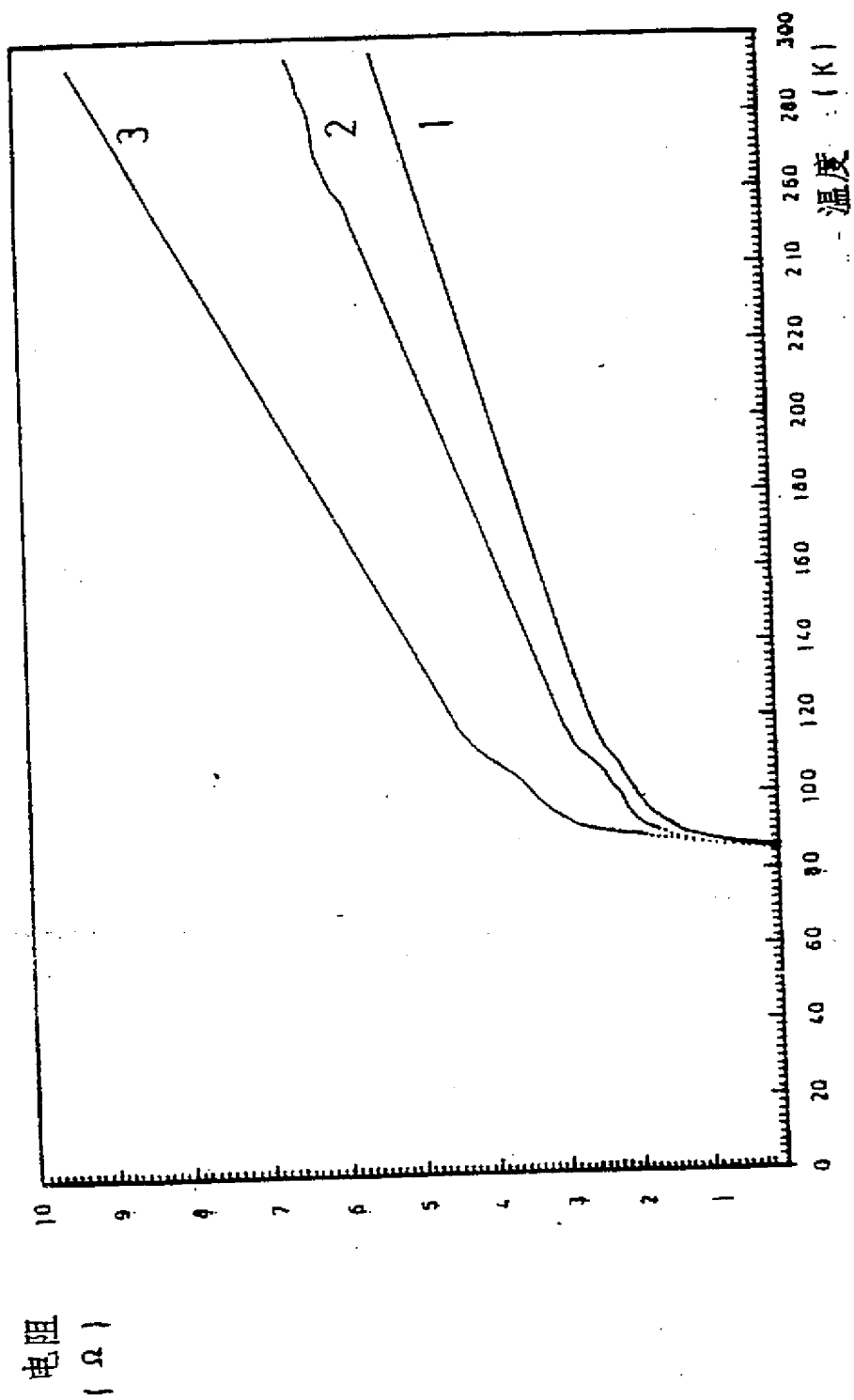


图 6